

CM. US 5,149,729

# Water-borne acrylic varnish compositions containing graft polymers with a core and jacket

**Publication number:** FR2661685

**Publication date:** 1991-11-08

**Inventor:** JEAN ENGLUND DIANE

**Applicant:** PPG ARCHITECTURAL FINISHES INC (US)

**Classification:**

- international: **B27K5/00; C09D151/00; B27K5/00; C09D151/00;**  
(IPC1-7): B27K3/34; C09D151/06

- European: B27K5/00; C09D151/00

**Application number:** FR19910005320 19910430

**Priority number(s):** US19900517020 19900501

**Also published as:**



US5149729 (A1)

[Report a data error here](#)

## Abstract of FR2661685

Water-borne varnish composition for protecting wood surfaces, comprising: (a) a resin-type component containing a polymer with a core and jacket comprising a core made of alkali-insoluble polymer and a jacket made of alkali-soluble polymer; and (b) a solvent-type component containing water and an organic solvent chosen from a glycol and a glycol ether.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 661 685**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **91 05320**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : C 09 D 151/06; B 27 K 3/34/(C 09 D 151/06, 133:00)

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 30.04.91.

③0 Priorité : 01.05.90 US 517020.

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 08.11.91 Bulletin 91/45.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : PPG ARCHITECTURAL FINISHES,  
INC. — US.

⑦2 Inventeur(s) : Englund Diane Jean.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Harlé & Phelip.

⑤4 Compositions de lasure acrylique à l'eau contenant des polymères greffés à cœur-enveloppe.

⑤7 L'invention décrit une composition de lasure à l'eau  
pour la protection de surfaces de bois, comprenant :

(a) un composant de type résine comprenant un poly-  
mère à cœur-enveloppe comportant un cœur en polymère  
insoluble dans les alcalis et une enveloppe en polymère  
soluble dans les alcalis; et

(b) un composant de type solvant comprenant de l'eau et  
un solvant organique choisi parmi un glycol et un éther de  
glycol.

FR 2 661 685 - A1



La présente invention concerne des compositions de revêtement pour surfaces de bois et plus particulièrement des compositions de lasures à l'eau.

Les agents d'obturation transparents et les lasures  
5 semi-transparentes pour application extérieure sur des surfaces de bois ont été traditionnellement formés sous forme de systèmes à base d'huile ayant intrinsèquement de bonnes caractéristiques d'application et d'aspect, avec une durabilité faible ou insuffisante. Ces revêtements peuvent cepen-  
10 dant excéder les quantités de composés organiques volatils tolérées par les règlements.

En raison de ces limitations portant sur les composés organiques volatils, les lasures à l'eau sont devenues de plus en plus importantes. Ces lasures à l'eau sont fréquem-  
15 ment formulées à partir de résines réductibles à l'eau, comprenant des huiles de lin rendues maléiques et des alkydes, et utilisent couramment des éthers de glycol en tant qu'agents de couplage, en association avec des neutralisants alcalins, pour assurer la solubilité du composant de type  
20 résine dans l'eau. En outre, des polymères acryliques et vinylacryliques préparés par polymérisation en émulsion ont été également utilisés dans la formulation de lasures en émulsion à l'eau. Bien que ces lasures à l'eau aient une durabilité légèrement supérieure à celle des systèmes à base  
25 d'huile, par comparaison avec ces systèmes à base d'huile,

elles sont en général inférieures en ce qui concerne leurs caractéristiques d'application et d'aspect.

En conséquence, un objet de la présente invention est de fournir une composition de revêtement acrylique à l'eau  
5 ayant des caractéristiques améliorées d'application et d'aspect et donnant une protection améliorée à la surface de bois après application.

La composition de lasure de la présente invention comporte un composant de type résine comprenant un polymère à  
10 cœur-enveloppe comportant un cœur en polymère insoluble dans les solutions alcalines et une enveloppe en polymère soluble dans les solutions alcalines. De préférence, le composant de type résine constitue de 8 à 22 % en poids de la composition. La composition contient également un composant de type sol-  
15 vant qui comprend de l'eau et un composé organique qui est soit un glycol, soit un éther de glycol, et qui est de préférence présent en une quantité de 6 à 9 % en poids de la composition totale. De préférence, la composition contient également un épaississant qui est un mélange d'une gomme poly-  
20 saccharidique pseudoplastique de type rhamsan et d'un modificateur de rhéologie non ionique de type polyuréthane, en une quantité allant de 0,1 à 0,5 % en poids. De préférence, la composition contient également un complexe ligand-métal, tel qu'un complexe d'ammonium et de zinc, en tant qu'agent de  
25 réticulation. La quantité de zinc ou d'un autre métal provenant du complexe représentera de préférence de 0,1 à 0,7 % en poids de la composition.

En utilisant le polymère à cœur-enveloppe en association avec un composant solvant composé d'eau et de glycol ou  
30 d'éther de glycol, on obtient des lasures à l'eau ayant un haut degré de durabilité et les caractéristiques d'application et d'aspect d'une lasure à base d'huile. La grande quantité d'acrylate de butyle dans la partie centrale du polymère donne la flexibilité requise sur du bois de dimensions ins-  
35 tables, pour éviter des défauts d'écaillage et de pelage

constatés avec des lasures acryliques et vinylacryliques traditionnelles. La composition de l'enveloppe externe du polymère, qui est soluble dans les alcalis, permet à la lasure de se resolubiliser, ce qui donne des bonnes propriétés de reprise et une définition de grain rencontrées seulement dans une lasure traditionnelle à base d'huile.

Les polymères greffés à cœur-enveloppe qui sont utilisés dans le composant de type résine sont décrits dans US-A-4 876 313. Ces polymères ont essentiellement un cœur en polymère en émulsion insoluble dans les alcalis, et une enveloppe en polymère en émulsion soluble dans les alcalis, le cœur et l'enveloppe étant chimiquement greffés l'un à l'autre à un degré notable ou important. On greffe chimiquement l'un à l'autre les composants du cœur et de l'enveloppe en effectuant la polymérisation en émulsion soit du cœur, soit de l'enveloppe, en présence d'au moins un composé polyfonctionnel comportant (1) deux sites au plus d'insaturation, (2) deux atomes éliminables ou plus, ou (3) une combinaison d'un ou plusieurs sites d'insaturation et d'un ou plusieurs atomes éliminables. Les polymères à cœur-enveloppe de la présente invention donnent des compositions de polymères ayant une résistance aux additifs (à savoir alcools, solvants, etc.), une redispersabilité, une régulation de la formation de mousse, une résistance à la chaleur et une rhéologie améliorées.

Dans un procédé préféré, on prépare les polymères à cœur-enveloppe d'abord par polymérisation en émulsion du cœur insoluble dans les alcalis, en présence du composé polyfonctionnel, suivie de la polymérisation subséquente en émulsion de l'enveloppe, en présence du cœur précédemment préparé. Le rapport pondéral du cœur à l'enveloppe va de préférence de 85:15 à 15:85, le cœur ayant une masse moléculaire moyenne en poids de plus de 8 000 et l'enveloppe ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 5 000 à 100 000, telles que déterminées par chromatographie par perméation de

gel. Le composé polyfonctionnel comporte de préférence au moins deux sites d'insaturation à réactivités différentes.

Le cœur et l'enveloppe sont polymérisés à partir de monomères choisis parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate  
5 d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de décyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de butyle, l'acrylonitrile, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique,  
10 l'acide fumarique, l'anhydride acrylique, l'anhydride méthacrylique, l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, l'anhydride fumarique, le styrène, un styrène substitué, l'acétate de vinyle et d'autres acrylates et méthacrylates d'alkyle en  $C_1-C_{12}$ .

15 Le cœur peut être polymérisé à partir d'un mélange de monomères comprenant de 0 à 10 % en poids de monomère insaturé contenant un acide. L'enveloppe peut être polymérisée à partir d'un mélange de monomères comprenant de 40 à 90 % en poids de méthacrylate de méthyle. L'enveloppe peut également  
20 être polymérisée à partir d'un mélange de monomères comprenant de 20 à 50 % en poids de monomère insaturé contenant un acide ou contenant un anhydride. Le polymère à cœur-enveloppe peut également être neutralisé par une base qui peut être l'ammoniac, la triéthylamine, la monoéthanolamine, le  
25 diméthylaminoéthanol, l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium.

Les composés polyfonctionnels sont choisis parmi les esters allyliques, méthallyliques, vinyliques et crotyliques des acides acrylique, méthacrylique, maléique (mono- et  
30 diesters), fumarique (mono- et diesters) et itaconique (mono- et diesters); les éthers et thioéthers allyliques, méthallyliques et crotyl-vinyliques; les N- et N,N-diallyl-, méthallyl-, crotyl- et vinylamides des acides acrylique et méthacrylique; le N-allyl-, méthallyl- ou crotylmaléimide; les  
35 esters vinyliques des acides 3-buténoïque et 4-penténoïque;

le phtalate de diallyle; le cyanurate de triallyle; des O-allyl-, méthallyl-crotyl-, O-alkyl-, aryl-, P-vinyl-P-allyl-, P-crotyl- et P-méthallyl-phosphonates; les triallyl-, triméthallyl- et tricrotyl-phosphates; les O-vinyl-,  
5 O,O-diallyl-, diméthallyl- et dicrotyl-phosphates; des esters cycloalcényliques des acides acrylique, méthacrylique, maléique (mono- et diesters), fumarique (mono- et diesters) et itaconique (mono- et diesters); des esters vinyliques et thioéthers vinyliques de cycloalcénols et cycloalcène-thiols;  
10 des esters vinyliques d'acides cycloalcène-carboxyliques; le 1,3-butadiène, l'isoprène et d'autres diènes conjugués, le p-méthylstyrène; le chlorométhylstyrène; l'allyl-, méthallyl-, vinyl- ou crotyl-mercaptan; le bromotrichlorométhane; le bromoforme; le tétrachlorure de carbone et le  
15 tétrabromure de carbone.

Une autre possibilité consiste à effectuer le procédé pour la préparation de ces polymères à cœur-enveloppe en ajoutant le composé polyfonctionnel après la polymérisation en émulsion du cœur, puis en laissant le composé poly-  
20 fonctionnel pénétrer dans le cœur, et en le polymérisant et en polymérisant ensuite l'enveloppe en émulsion. Cette technique utilise les mêmes monomères pour le cœur et l'enveloppe et la plupart des mêmes composés polyfonctionnels que ceux utilisés dans le premier procédé décrit ci-dessus. En outre,  
25 le composé polyfonctionnel peut être choisi parmi le diméthacrylate d'éthylèneglycol, le diméthacrylate de diéthylèneglycol, le diméthacrylate de triéthylèneglycol, le diméthacrylate de polyéthylèneglycol, le diméthacrylate de polypropylèneglycol, le diméthacrylate de néopentylglycol, le  
30 diacrylate de 1,3-butylèneglycol, le diacrylate de néopentylglycol, le triméthacrylate de triméthyloléthane, le triacrylate de dipentaérythritol, le tétraacrylate de dipentaérythritol, le pentaacrylate de dipentaérythritol, le diméthacrylate de 1,3-butylèneglycol, le triméthacrylate de tri-  
35 méthylolpropane, le triacrylate de triméthylolpropane, le

diacrylate de tripropylèneglycol et le divinylbenzène.

Ces polymères peuvent également être préparés par un troisième procédé qui est effectué d'abord par polymérisation en émulsion de l'enveloppe en présence du composé poly-  
5 fonctionnel, suivie de la polymérisation en émulsion du cœur. En suivant cette technique, on peut utiliser les mêmes monomères, indiqués plus haut, pour le cœur et l'enveloppe. Les composés polyfonctionnels utilisables pour cette technique sont ceux donnés à propos du premier procédé décrit plus  
10 haut.

Le rapport pondéral du polymère de cœur au polymère d'enveloppe va de préférence de 85:15 à 15:85, encore mieux de 70:30 à 30:70 et en particulier de 60:40 à 40:60. De préférence, le polymère de cœur a une masse moléculaire moyenne  
15 en poids de plus de 8 000 et le polymère d'enveloppe a une masse moléculaire moyenne en poids de 5 000 à 100 000, telles que déterminées par chromatographie par perméation de gel. De préférence, la température de transition vitreuse (Tv) du polymère de cœur va de -65°C à +100°C, et la Tv du polymère  
20 d'enveloppe est de plus de 100°C.

Un polymère à cœur-enveloppe préféré qui peut être utilisé dans la composition de la présente invention est disponible auprès de Rohm and Haas Co., sous la référence MPF-4302.

25 Comme indiqué plus haut, le composant solvant pour la lasure pénétrante de l'invention est en grande partie un milieu aqueux, afin de satisfaire aux exigences des règlements en ce qui concerne les composés volatils organiques, et également pour réaliser d'autres avantages inhérents de sys-  
30 tèmes à l'eau, tels que ceux indiqués plus haut.

Ainsi, la caractéristique la plus importante pour le composant de type solvant selon la présente invention est le choix d'un solvant organique qui soit convenablement compatible avec la résine dans le milieu aqueux, tout en laissant  
35 le composant résine former un revêtement protecteur et esthé-



tiquement attrayant, comme indiqué plus haut, ayant des caractéristiques d'application désirées.

En général, il est en outre important de comprendre que dans les lasures envisagées dans la présente invention, le  
5 composant de type résine n'est pas en solution mais plutôt est une dispersion dans l'eau. Pour cette raison, il était nécessaire de trouver un solvant capable d'avoir une bonne stabilité avec la résine dans le milieu aqueux.

Le solvant organique est un glycol ou un éther de  
10 glycol ayant de 2 à 8 atomes de carbone. Comme exemples de glycols appropriés, on peut citer le propylèneglycol, l'éthylèneglycol et le diéthylèneglycol. Comme exemples d'éthers de glycol appropriés, on peut citer l'éther  
méthylique de propylèneglycol, l'éther méthylique de  
15 dipropylèneglycol, l'éther méthylique de tripropylèneglycol, l'éther méthylique d'éthylèneglycol, l'éther éthylique d'éthylèneglycol, l'éther butylique d'éthylèneglycol, l'éther  
méthylique de diéthylèneglycol, l'éther éthylique de  
diéthylèneglycol, l'éther butylique de diéthylèneglycol,  
20 l'éther propylique de propylèneglycol et l'éther butylique de propylèneglycol.

De préférence, la composition de lasure de la présente invention contiendra en outre un composant épaississant pour conférer un cisaillement adéquat à la pâte de broyage, donner  
25 des caractéristiques d'écoulement et d'étalement réglés lors de l'application, produire une traînée de brosse et une charge de brosse adéquates et assurer une bonne stabilité en boîte, comme par exemple une synérèse et une sédimentation de pigments minimales. L'épaississant préféré est une combinai-  
30 son de gomme de rhamsan polysaccharidique pseudoplastique, qui est disponible auprès de la Division Kelco de Merck & Co., sous la désignation K7C233, et d'un modificateur de rhéologie de type polyuréthane non ionique, qui est disponible auprès de Rohm & Haas Company sous la dénomination d'ACRYSOL<sup>®</sup>  
35 RM-1020. Ces épaississants ensemble sont utilisés en une

quantité de 0,1 à 0,5 % en poids de la composition totale, la quantité préférée allant de 0,2 à 0,4 % en poids de la composition.

Il s'est également révélé qu'une durabilité supplémentaire, sous la forme d'une diminution de la sensibilité précoce à l'eau et aux alcalis, peut être atteinte par l'incorporation d'un complexe ligand-métal fugitif. Pour préparer une composition aqueuse stable qui contient un ligand polymère et un sel d'un métal polyvalent, il faut réduire au minimum les interactions entre le polymère et le métal. Si une telle réduction au minimum n'est pas accomplie avec succès, il peut se produire une gélification de la composition de revêtement. On effectue par conséquent cette réduction au minimum en introduisant l'ion métallique sous sa forme soluble en tant que complexe ligand-métal faiblement chargé, tel qu'une solution de bicarbonate d'ammonium et de zinc. On pense que ce complexe de métal divalent forme un réseau réticulé tridimensionnel dans le polymère, au lieu d'un simple sel de type carboxylate métallique. La nature du cation réticulant dans ces feuil fait l'objet de spéculations. Il est possible que le cation zinc soit lié à deux ou quatre groupes  $\text{-COO-}$  ou que le cation  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{++}$  soit lié à deux groupes  $\text{-COO-}$ . Dans l'un ou l'autre cas, il est important que le ligand soit fugitif et quitte le feuil au cours de la formation. La quantité de zinc soluble dans le feuil devrait être de 0,1 à 0,7 % par rapport au poids total de la composition. De préférence, la quantité de zinc devrait être de 0,2 à 0,6 % en poids, et de 0,2 à 0,3 % lorsqu'on désire une lasure semi-transparente. Si ces proportions de zinc sont dépassées il peut en résulter une gélification ou la formation de grains dans le revêtement. En plus de complexes d'ammoniac-zinc, on peut également utiliser des complexes ammoniac-métal de cadmium, cuivre ou nickel, de même que l'on pourrait utiliser des sels d'ions complexes de tétra-ammonium-zinc(II) et des complexes de carbonate de zirconylammonium.

Une solution contenant du zinc qui serait appropriée à une utilisation dans la composition de la présente invention est disponible auprès de Ultra Additives Inc., sous la dénomination de ZINPLEX 15. Il s'est en outre révélé que l'addition  
 5 d'amines telles que le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, la méthoxypropylamine, la diméthylaminopropylamine et la N-aminopropylmorpholine peut avoir un certain degré d'efficacité dans l'amélioration de la sensibilité précoce à l'eau et aux alcalis du feuil résultant.

10 Un pigment peut être inclus dans la composition de lasure de la présente invention, le pigment lui-même étant généralement selon l'état de la technique. Divers types de pigments peuvent ainsi être utilisés, en fonction de la coloration souhaitée et de l'application spécifique.

15 D'autres composants classiques peuvent être inclus dans la composition de lasure, la nature spécifique, les quantités et les fonctions de ces composants étant pratiquement les mêmes que les autres revêtements de l'état de la technique. Par exemple, la composition de lasure de la présente  
 20 invention peut également comprendre des agents tensioactifs, des dispersants, des agents antimousse, des siccatifs, des agents hydrofuges, des agents antimoisissure et des produits de conservation pour le bois.

La présente invention est illustrée plus en détail à  
 25 l'aide des exemples descriptifs et non limitatifs ci-après.

#### Exemple A

On a préparé une solution de carbonate de zinc ammoniacal en mélangeant les composants suivants:

	<u>Composant</u>	<u>% en poids</u>
30	Zinc (disponible auprès de Zinc Corp. of America sous la dénomination KADOX 915)	8,73
	Eau	57,99
	Solution d'hydroxyde d'ammonium à 26 % en poids	20,54
	Bicarbonate d'ammonium	<u>12,74</u>
35		100,00

Exemple I

On a préparé une lasure à l'eau semi-transparente pour bois extérieur, en mélangeant les composants suivants, en les quantités indiquées.

	<u>Composant</u>	<u>% en poids</u>
5	Eau	62,0
	Propylèneglycol	6,1
	Solides de type résine (polymère à cœur-enveloppe disponible auprès de Rohm & Haas Co. sous la désignation MPF-4302)	18,4
10	Pigments	7,0
	Gomme de rhamsan (KELCO K7C233)	0,1
	Modificateur de rhéologie (ACRYSOL RM-1020, actif à 20 %)	0,1
	Solution de carbonate de zinc ammoniacal de l'exemple A	3,1
	Additifs*	3,2
15		100,0

\* Comprend un dispersant, un conservateur, un agent anti-mousse, un agent hydrofuge et un agent antimoisissure.

Cette composition de lasure a d'excellentes caractéristiques de résistance précoce à l'eau et aux alcalis, comme le montre un essai dans lequel on l'a d'abord appliquée sur une surface de contreplaqué de sapin de Douglas poncé lisse, puis on l'a séchée à l'air ambiant, à une humidité relative de 45 % et à la température ambiante, et on l'a ensuite placée dans une chambre de brouillard pendant 2 heures. Le feuil résultant avait un aspect satisfaisant, et, sur une échelle de 1 à 10, on lui a attribué une note de 10 en ce qui concerne l'élimination du feuil par lavage.

Exemple II

On a préparé une composition de lasure transparente à l'eau pour bois extérieur et d'agent d'obturation transparent pour bois en mélangeant les composants suivants, en les quantités indiquées.

	<u>Composant</u>	<u>% en poids</u>
	Eau	83,5
	Propylèneglycol	3,0
	Solides de type résine (polymère à cœur-enveloppe disponible	
5	auprès de Rohm & Haas Co. sous la désignation MPF-4302)	10,0
	Gomme de rhamsan (KELCO K7C233)	0,05
	Modificateur de rhéologie (ACRYSOL RM-1020, actif à 20 %)	0,05
	Solution de carbonate de zinc ammoniacal de l'exemple A	2,25
	Additifs*	<u>1,65</u>
10		100,00
	* Comprend un conservateur, un agent de conservation du bois, un agent antimousse, un agent hydrofuge, un agent anti-moisissure, un absorbeur d'UV et des oxydes de fer transparents.	
15	La composition de lasure avait d'excellentes caractéristiques de résistance précoce à l'eau et aux alcalis, comme l'a montré un essai "à la goutte d'eau", dans lequel on a placé des gouttelettes d'eau sur un feuil qui avait été appliqué sur un tableau LENETA scellé et séché à l'air	
20	ambiant, à une humidité relative de 45 % et à 22,2°C pendant 2 heures. Le feuil résultant n'a manifesté ni ramollissement, ni cloquage, ni ridage, ni enlèvement et, en ce qui concerne l'intégrité du feuil, a été évalué à 10 sur un échelle de 1 à 10.	

REVENDICATIONS

1. Composition de lasure à l'eau pour la protection de surfaces de bois, comprenant:

- 5 (a) un composant de type résine comprenant un polymère à cœur-enveloppe comportant un cœur en polymère insoluble dans les alcalis et une enveloppe en polymère soluble dans les alcalis; et
- (b) un composant de type solvant comprenant de l'eau et un solvant organique choisi parmi un glycol et un éther de glycol.
- 10

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit cœur et ladite enveloppe ont été dans une large mesure greffés chimiquement l'un à l'autre, ladite enveloppe et ledit cœur étant préparés séquentiellement par polymérisation en émulsion, et ledit cœur étant polymérisé à partir d'un mélange de monomères comprenant de 10 à 60 % en poids d'un monomère insaturé contenant un acide ou un anhydride, le rapport dudit cœur à ladite enveloppe allant de 85:15 à 15:85, ledit polymère de cœur ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de plus de 8 000 et ledit polymère d'enveloppe ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 5 000 à 100 000, telles que déterminées par chromatographie par perméation de gel.

15

20

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que ledit cœur et ladite enveloppe sont polymérisés à partir de monomères choisis parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de décyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de butyle, l'acrylonitrile, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'anhydride acrylique, l'anhydride méthacrylique, l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, l'anhydride fumarique, le styrène, un styrène substitué, l'acétate de vinyle et d'autres acrylates et méth-

25

30

35

acrylates d'alkyle en  $C_1-C_{12}$ .

4. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que ledit cœur est polymérisé à partir d'un mélange de monomères comprenant de 0 à 10 % en poids de monomère insaturé contenant un acide.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que ladite enveloppe est polymérisée à partir d'un mélange de monomères comprenant de 40 à 90 % en poids de méthacrylate de méthyle.

10 6. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que ladite enveloppe est polymérisée à partir d'un mélange de monomères comprenant de 20 à 50 % en poids de monomère insaturé contenant un acide ou contenant un anhydride.

15 7. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que ledit polymère à cœur-enveloppe a été neutralisé par une base.

20 8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que ladite base est choisie parmi l'ammoniac, la triéthylamine, la monoéthanolamine, le diméthylaminoéthanol, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium.

25 9. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que la température de transition vitreuse dudit cœur est de  $-65$  à  $+100^{\circ}\text{C}$ , et la température de transition vitreuse de ladite enveloppe est de plus de  $100^{\circ}\text{C}$ .

10. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que ledit polymère de cœur et ledit polymère d'enveloppe sont greffés chimiquement l'un à l'autre au moyen d'un ou plusieurs composés polyfonctionnels choisis parmi:

- 30 (a) des composés polyfonctionnels comportant deux sites ou plus d'insaturation,  
(b) des agents de transfert de chaîne réactifs comportant deux atomes éliminables ou plus, et  
(c) des composés polyfonctionnels de type hydrure comportant  
35 un ou plusieurs atomes éliminables et un ou plusieurs

sites d'insaturation.

11. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le solvant organique dans le composant de type solvant est choisi parmi le propylèneglycol, l'éthylène-  
5 glycol, le diéthylèneglycol, l'éther méthylique de propylène-  
glycol, l'éther méthylique de dipropylèneglycol, l'éther  
méthylique de tripropylèneglycol, l'éther méthylique  
d'éthylèneglycol, l'éther éthylique d'éthylèneglycol, l'éther  
butylique d'éthylèneglycol, l'éther méthylique de diéthylène-  
10 glycol, l'éther éthylique de diéthylèneglycol, l'éther  
butylique de diéthylèneglycol, l'éther propylique de  
propylèneglycol et l'éther butylique de propylèneglycol.

12. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le solvant organique dans le composant de type  
15 solvant est présent en une quantité allant de 6 à 9 % en  
poids de la composition totale.

13. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la composition contient un épaississant.

14. Composition selon la revendication 13, caractéri-  
20 sée en ce que l'épaississant est un mélange d'une gomme de  
rhamsan polysaccharidique pseudoplastique et d'un modifica-  
teur de rhéologie de type polyuréthane non ionique.

15. Composition selon la revendication 14, caractéri-  
sée en ce que la gomme de rhamsan polysaccharidique pseudo-  
25 plastique et le modificateur de rhéologie de type poly-  
uréthane non ionique sont présents ensemble en une quantité  
allant de 0,1 à 0,5 % en poids de la composition totale.

16. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la composition contient un complexe ligand-métal.

17. Composition selon la revendication 16, caractéri-  
30 sée en ce que le complexe ligand-métal est choisi parmi des  
complexes d'ammoniac-métal de zinc, cadmium, cuivre et nickel  
et des complexes de carbonate de zirconylammonium.

18. Composition selon la revendication 16, caractéri-  
35 sée en ce que le métal dans le complexe ligand-métal est pré-



sent en une quantité de 0,1 à 0,7 % en poids de la composition totale.

19. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la composition contient une amine neutralisante  
5 choisie parmi le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, la méthoxypropylamine, le diméthylaminopropylamine et la N-aminopropylmorpholine.

20. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la composition contient un pigment.